

CLIPPEDIMAGE= JP402163362A

PAT-NO: JP402163362A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02163362 A

TITLE: FORMATION OF THIN COMPOUND FILM BY ION MIXING
METHOD

PUBN-DATE: June 22, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUURA, MASAMICHI

SUMIYA, TORU

SENDA, NAKAYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ULVAC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63142870

APPL-DATE: June 10, 1988

INT-CL (IPC): C23C014/06;C23C014/08 ;C23C014/22

US-CL-CURRENT: 427/531

ABSTRACT:

PURPOSE: To economically form the thin compd. film of a metal on a substrate at a high speed by irradiating the substrate surface with the evaporating metal from an evaporating source and the high-velocity ion beam from an ion beam source in an atmosphere of a reaction gas.

CONSTITUTION: The substrate 12 held at a prescribed temp. by a substrate holder 13 is disposed in a film forming chamber 11 evacuated to a high vacuum by a vacuum pump 22. Gaseous nitrogen is injected into this film forming chamber 11 from a nozzle 19 to maintain the gaseous nitrogen

atmosphere. Metal Ti 23 housed in the evaporating source 14 is heated to evaporate by the electron beam in this state and the substrate 12 is irradiated with the formed Ti neutral beam 15. The substrate 12 is simultaneously irradiated with the high-velocity nitrogen ion beam 17 from an ion accelerator 16. Ion mixing is executed in this way and the nitrogen is taken in from the atmosphere gas. The thin TiN film is thus formed on the substrate 12 at a high speed.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-163362

⑤Int. Cl. 5

C 23 C 14/06
14/08
14/22

識別記号

庁内整理番号

⑥公開 平成2年(1990)6月22日

8722-4K
8722-4K
8520-4K

審査請求 有 請求項の数 7 (全6頁)

⑦発明の名称 イオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法

⑧特 願 昭63-142870

⑨出 願 昭63(1988)6月10日

⑩発明者 松浦 正道 茨城県北相馬郡藤代町大字清水28-72

⑪発明者 角谷 透 茨城県つくば市花畠3-23-9

⑫発明者 千田 中哉 茨城県つくば市春日4丁目13-30 明峰ハイツB-105

⑬出願人 日本真空技術株式会社 神奈川県茅ヶ崎市荻園2500番地

⑭代理人 弁理士 飯阪 泰雄

明細書

1. 発明の名称

イオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属蒸発源からの蒸発金属及びイオンビーム源からの高速イオンビームを基板に照射して該基板に化合物薄膜を形成させるようにしたイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法において、前記化合物の少なくとも1つの成分元素を含む反応ガスの雰囲気中で前記蒸発金属及び前記化合物の少なくとも1つの成分元素の高速イオンビームを前記基板に照射させるようにしたことを特徴とするイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

(2) 前記反応ガスと前記高速イオンビームは同一元素で成ることを特徴とする請求項1記載のイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

(3) 前記蒸発金属は高融点金属であることを特徴とする請求項1記載のイオンミキシング法に

よる化合物薄膜の形成方法。

(4) 前記高融点金属はチタン(Ti)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)およびバナジウム(V)の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載のイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

(5) 前記反応ガスは窒素(N₂)、アンモニア(NH₃)、アセチレン(C₂H₂)、酸素(O₂)およびN₂O又はO₂を分離するガスの少なくとも1つであり、前記高速イオンビームは前記反応ガスに対応してN⁺又はN₂⁺又はN₂O⁺、C⁺又はO⁺又はO₂⁺の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

(6) 前記化合物薄膜は、前記蒸発金属の塗化物、炭化物および酸化物の1つ又はそれらの複合化合物であることを特徴とする請求項5記載のイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

(7) 前記化合物薄膜は前記高融点金属の塗化

物、炭化物および酸化物の1つ又はそれらの複合化合物であることを特徴とする請求項3と5記載のイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属産業や機械、装置産業などで使用する工具や各種装置に用いられる金属材料や有機材料などの表面にイオンビームを利用して薄膜を形成し、表面性能（硬度、耐摩耗性、耐熱性、耐食性など）を改善する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来のイオンビームを利用したイオンミキシング法によって化合物薄膜を形成する装置の一例を第5図を参照して説明する。第5図において(1)は成膜室、(2)は基板、(3)は金属蒸発源（例えば電子ビーム加熱による）、(4)は蒸発した金属ビーム、(5)はイオンビーム源、(6)は加速された高エネルギーのイオンビーム、(7)は基板加熱用のヒーターを備えた基板ホルダー、(8)は真空ポンプ、(9)は蒸発する金属である。

を要するので高価なものとなり、経済的な面でも問題があった。

本発明は以上のような問題に鑑みてなされたもので、基板上に化合物膜を高速で形成するためのイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明は、金属蒸発源からの蒸発金属および高速イオンビームを基板に照射して該基板に化合物薄膜を形成させるようにしたイオンミキシング法による化合物薄膜の形成方法において、前記化合物の少なくとも1つの成分の元素を含む反応ガスの雰囲気中で前記蒸発金属および前記化合物の少なくとも1つの成分元素の高速イオンビームを前記基板に照射させるようにして化合物薄膜を形成するものである。

(作用)

本発明によれば、基板上に蒸着される金属表面に反応ガスが強固に化学（解離）吸着され、それが、同時に照射される数10keV～数100keVのエネ

ルギーを持つイオンビームによるイオンミキシング効果によって膜中に取り込まれ、化合物相を形成する。例えば蒸発金属としてチタン、イオンビームとして窒素イオン、反応ガスとして窒素を用いた場合、基板上に蒸着したチタンは雰囲気の窒素ガス(N₂)を強固に化学（解離）吸着する。この状態で高速の窒素イオンビーム(N⁺および-/又はN⁰)を照射すると、チタン表面に吸着した窒素原子(N)の一部はスパッタされて表面から離脱し、雰囲気中に放出されるが、残りのNはイオンビームによるミキシング効果（カスケード、ミキシング、増速拡散など）により膜中に取り込まれ、窒化チタン(TiN)化合物膜を形成する。即ち、化合物の成分がイオンビーム以外に雰囲気の反応ガスからも供給されることになり、化合物膜の形成を高速で行なうことができる。

ポンプ、(9)は蒸発する金属である。

上記の装置において、高真空中に排気された成膜室(1)中で、(3)の金属蒸発源から蒸発した金属ビーム(4)、例えばチタン(Ti)のビームと、(5)のイオンビーム源から発生したエネルギー数10keV～数100keVの例えば窒素イオンビーム(N⁺および-/又はN⁰)(6)とを、網などで作製された基板(2)上に同時に照射することによって基板(2)上に窒化チタン(TiN)の薄膜を形成するというのが従来のイオンミキシング法である。

(発明が解決しようとする課題)

従来の方法では、化合物（上記の例ではTiN）の1つの成分（例：Ti）を蒸発金属ビーム(4)より、他の成分（例：N）をイオンビーム（N⁺および-/又はN⁰）(6)より供給して化合物膜を形成するが、一般に基板に対するイオンビームの入射頻度は金属ビームの入射頻度より小さいため、化合物膜の形成速度はイオンビームの入射頻度によって定まり、化合物膜の高速成膜が困難であった。又、イオンビームの入射頻度を上げるには多大な電流量

ことができる。

(実施例)

本発明を実施するための第1図の装置を参照しながら実施例について説明する。

真空ポンプ(22)により高真空(10^{-3} Pa)に排気された成膜室(11)中に、マスフローコントローラー(18)で流量を7SCCM(standard cubic centimeter per minute)に調整した窒素ガス(N₂)(20)をノズル(19)より注入し、圧力調整バルブ(21)の開度を調整して反応室内の真空中度を 1.7×10^{-3} Paに保った。基板ホルダー(13)の加熱ヒーターによってシリコンウェーハー型の基板(12)を加熱して200°Cに保った。この状態で、電子ビームで金属蒸発源(14)のチタン(23)を加熱してチタンの中性ビーム(15)を蒸発させ基板(12)に照射した。チタンの蒸着速度は10Å/secである。それと同時にイオン加速器(16)から窒素イオンビーム(N₂⁺および/+又はH⁺)(17)を発生させて基板(12)上に照射した。窒素イオンビーム(17)のエネルギーは40keV、電流密度は5μA/cm²であった。

窒素ガス雰囲気中でチタンを蒸発させる方法)に相当するが、その場合に較べて窒素イオンビームの電流密度が上がるにつれ、結晶構造がどんどん変化していくのがわかる。TiN膜の結晶構造の変化と、硬さ(ピッカース硬度)の変化の関係を示したのが第3図である。基板(12)の温度は40°Cと200°Cの2種類について実験されているが、いずれの場合も(111)/(200)=0.75の無配向の結晶構造に近い場合に膜の硬さも高くなっている。ピッカース硬度2000kgf/mm²以上の硬いTiN膜が得られた。なお、膜構造の変化は走査電子顕微鏡による断面構造の観察によってもわかる。

又、窒素イオンビームの照射にともなってTiN膜が緻密化していくことも観察された。

次に窒素ガス流速と窒素イオンビームの電流密度との条件を変えながら得られたTiN膜の硬さを測定した結果を第4図に示す。チタンの蒸着速度は10Å/sec、窒素イオンビームのエネルギーは40keVである。基板の温度によって実験結果に相があるが、いずれにしても窒素ガスを流すことによ

りて得られる化合物膜の硬さが高くなることが明らかである。

以上の操作を、基板(12)上に形成される膜の厚さが1.5μmになるまで続けた。得られた膜は緻密化した微結晶の窒化チタン(TiN)で、X線回折の結果、結晶面(111)と(200)との強度比は(111)/(200)=0.75の無配向のものに近かった。この膜の硬さを測定したところ、ピッカース硬度で2300kgf/mm²という硬いものであった。

本発明の実施には、上記の実施例に示された条件だけでなく種々の条件を用いることができる。第2図に、窒素イオンビームの照射量の変化にともなって、生成した窒化チタン(TiN)膜の結晶構造が変化する様子を示した。結晶構造の変化のめやすとして結晶面のX線回折強度比(111)/(200)をとっている。膜形成の条件は、基板の温度:200°C、窒素イオンビームのエネルギー:40keV、チタン蒸着速度:10Å/secで窒素ガスの流速は7SCCMと10SCCMの2点である。この時の成膜室(11)内の圧力はそれぞれ 1.7×10^{-3} Paおよび 2.6×10^{-3} Paであった。第2図において、窒素イオンビームの電流密度が0の時は反応性蒸着(窒

素ガス雰囲気中でチタンを蒸発させる方法)に相当するが、その場合に較べて窒素イオンビームの電流密度が上がるにつれ、結晶構造がどんどん変化していくのがわかる。TiN膜の結晶構造の変化と、硬さ(ピッカース硬度)の変化の関係を示したのが第3図である。基板(12)の温度は40°Cと200°Cの2種類について実験されているが、いずれの場合も(111)/(200)=0.75の無配向の結晶構造に近い場合に膜の硬さも高くなっている。ピッカース硬度2000kgf/mm²以上の硬いTiN膜が得られた。なお、膜構造の変化は走査電子顕微鏡による断面構造の観察によってもわかる。

第2図に示したように、この実験でチタンの蒸着速度10Å/secを得るために用いた窒素イオンビームの電流密度は30μA/cm²以下であった。従来のイオンミキシング法に関する文献(M. Kiuchi, et. al., Japanese Journal of Applied Physics vol. 26, No. 5, (1987), pp. L938 ~ L940)によれば、チタンの蒸着速度6.8~7.8Å/secを得るために用いた窒素イオンビームの電流密度は100~300μA/cm²である。本発明による方法によれば、上記文献の約1/10という少量のイオンビームで硬い窒化チタン(TiN)膜が得られていることがわかる。

従って本発明の方法によれば、同量のイオンビームを使用した場合、従来のイオンミキシング法の場合より5倍以上の高速成膜が可能になる。

以上、本発明の実施例について説明したが、勿論、本発明はこれらに限定されることなく本発明の技術的思想に基づき種々の变形が可能である。

例えば、上記実施例では窒素ガス、窒素イオンビーム、チタン中性ビームを用いて窒化チタン化合物膜を形成した例を示したが、これらの組合せは他にも色々なものが考えられる。この場合重要なことは、雰囲気ガスとして用いた反応ガスが金属膜に強固に化学（解離）吸着する必要があることである。多くの高融点金属（Ti、Ta、Mo、Nb、Zr、Vなど）は、N₂、NH₃、C₂H₂、O₂などのガスを化学吸着するので、これらのガス雰囲気中で、これらの高融点金属を蒸発させ、同時にN₂（および又はH₂）、C₂H₂、O₂（および又はH₂）などのイオンビームを照射することにより、これらの窒化物、炭化物、酸化物あるいはこれらの複数から成る化合物、すなわち複合化合物を高速で形成することが可能である。なお反応ガスは金属膜に強固に化学（解離）吸着するものであれば、N₂、C₂H₂、O₂を分離する他のガスであってもよい。

(発明の効果)

本発明は以上に述べたような構成となっているので、以下のような効果を發揮する。

すなわち本発明は反応ガス雰囲気中で、反応ガスと高速イオンビームと金属蒸気とを基板上に同時照射し、イオンミキシング法によって化合物膜を形成する方法であって、反応ガスが、基板上に蒸着される金属膜に強固に解離吸着し、その状態で同時照射された高速イオンビームによるイオンミキシングの効果によって吸着した元素も膜中に取り込まれ、化合物を形成する。したがって本発明によれば化合物の成分がイオンビームからだけでなく、反応ガスからも供給されるために、高強度なイオンビームの電流密度を節約でき、かつ高速で化合物膜を形成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す概略断面図、第2図は本発明によって得られた窒化チタン膜の結晶構造と、窒素イオンビームの電流密度との関係を示す図、第3図は得られた窒化チタン膜の結晶構造とその硬度との関係を示す図、第4図は窒素ガス流量、窒素イオンビームの電流密度と、得られた窒化チタン膜の硬度との関係を示す図、第

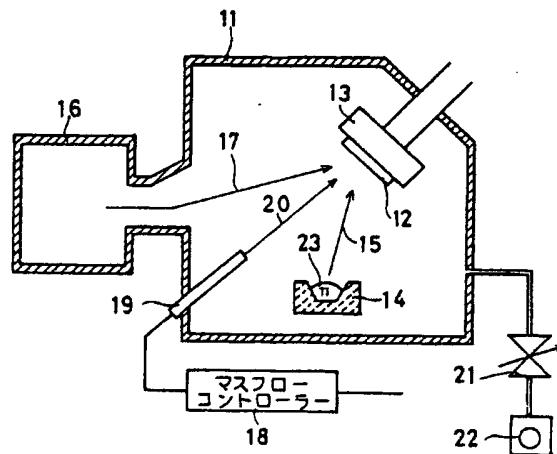
5図は従来のイオンミキシング法に用いられる装置の一例を示す概略断面図である。

なお、図において

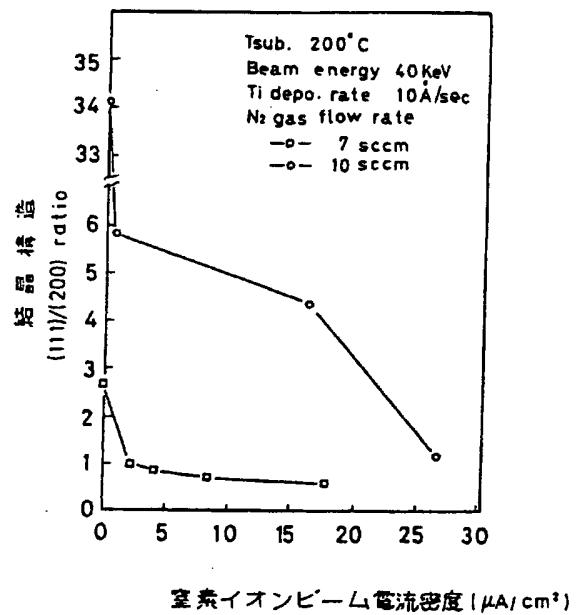
- (12) …… 基 板
- (15) …… チタン中性ビーム
- (17) …… 窒素イオンビーム
- (20) …… 窒 素 ガ ス

代 理 人
坂 本 審 造

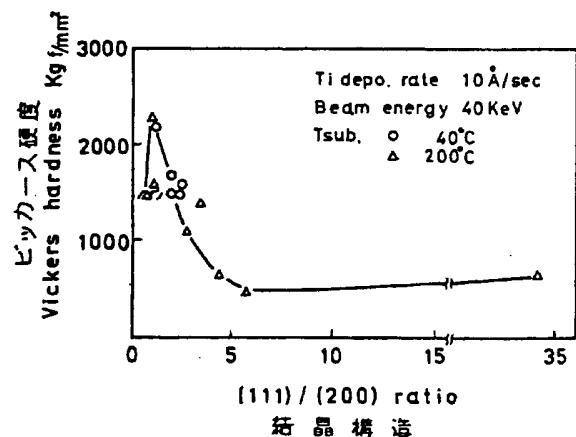
第1図



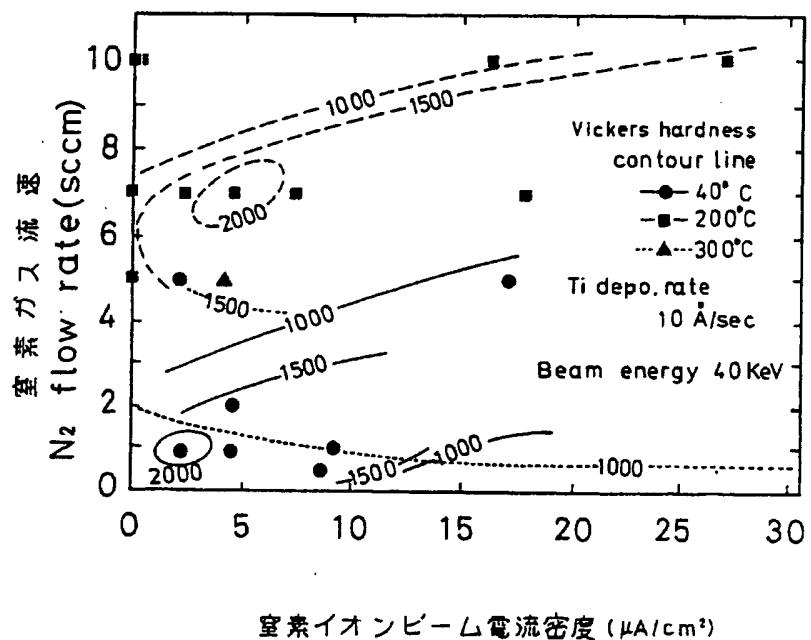
第2図



第3図



第4図



第5図

